

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-73485

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl.
C 22 C 23/04
23/02

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-137792

(22)出願日 平成5年(1993)6月8日

(31)優先権主張番号 922266

(32)優先日 1992年6月10日

(33)優先権主張国 ノルウェー(NO)

(71)出願人 591237869

ノルスク・ヒドロ・アクシエセルスカーブ
NORSK HYDRO AKTIE S
ELSKAB

ノルウェー国、0240 オスロ 2

(72)発明者 ハーバード・イエストラント

ノルウェー国、3900 ポルスグラン、エル
グファーレット 32

(72)発明者 ホーコン・ウエステンゲン

ノルウェー国、3900 ポルスグラン、ブレ
イダブリックバッケン 38

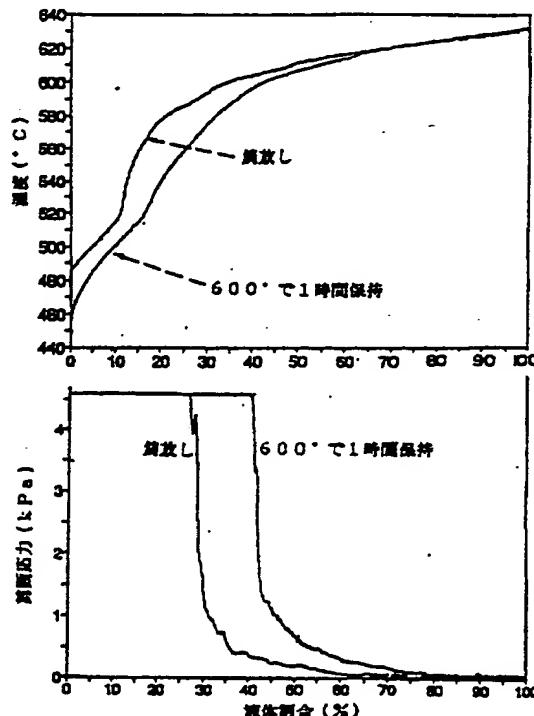
(74)代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54)【発明の名称】 チキソトロープマグネシウム合金及びその製法

(57)【要約】

【目的】 チキソトロープマグネシウム合金の直接的製法を提供するにある。

【構成】 一結晶粒微細化剤を添加した溶融マグネシウム合金を制御した急速冷却処理し、次いで二相領域に加熱することからなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶粒微細化剤を含み、急冷後2相領域に加熱することにより製造されたチキソトローブマグネシウム合金。

【請求項2】 マグネシウムと、結晶粒微細化剤として2~8重量%のZn、1.5~5重量%の希土類元素及び0.2~0.8重量%のZrを含む請求項1記載のチキソトローブマグネシウム合金。

【請求項3】 合金が10~50μmの大きさの結晶粒の球状結晶組織をもつ請求項2記載のチキソトローブマグネシウム合金。

【請求項4】 合金が50~100μmの結晶粒の大きさの等方性結晶粒組織および5~30μmの樹枝晶枝間隔の2次樹枝晶を含む請求項2記載のチキソトローブマグネシウム合金。

【請求項5】 合金がマグネシウムと、Al 6~12重量%と、Zn 0~4重量%と、Mn 0~0.3重量%，炭素系結晶粒微細化剤を含むことからなる請求項1記載の合金。

【請求項6】 結晶粒微細化剤がワックス／萤石／炭素粉末またはカルシウムシアナミドである請求項5記載の合金。

【請求項7】 合金が<100μmの結晶サイズ、好適には50~100μmの結晶サイズで二次樹枝晶の枝間隔が5~30μmの等軸晶組織をもつ請求項5記載の合金。

【請求項8】 マグネシウム合金に結晶粒微細化剤を添加し、合金を急速に冷却し、次いで二相領域に加熱することを特徴とするチキソトローブマグネシウム合金の製法。

【請求項9】 凝固速度が>1°C/秒、好適には>10°Cである請求項8記載の製法。

【請求項10】 二相領域への加熱を1~30分間、好適には2~5分間で行う請求項8記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はチキソトローブマグネシウム合金の製法に関する。チキソトローブ材料の特徴は機械的剪断応力下でそれら材料が例えば塗料または粘土のように粘稠な液体のように流动することである。代表的には50体積%が溶融してなる二相領域の温度に加熱された合金は条件によってはチキソトローブ材料のように振舞う。このようなことが起こるためには溶融物が自由に流动できなければならない。このことはミクロ組織に要求される。

【0002】

【従来技術】 鋳造合金の組織は通常樹枝状晶の形態のα相と、樹枝状晶間及び樹枝状晶の枝の間の低融点共晶とからなる。この組織が二相領域温度に加熱されると共晶は溶融しα相が粗い組織として残る。しかし、機械的剪

断応力下では共晶は樹枝状晶の網目組織のために自由に動くことができず、その結果合金材料中に熱間亀裂と呼ばれるものを生ずる。

【0003】 この組織は種々な具合に影響され、その結果、α相が樹枝状晶の形態でなく球状形をとることができ。こうして上記共晶は合金材料全体に亘る連続相となり、二相領域における部分的に溶融した状態では、材料が機械的剪断応力にさらされると自由に流动することができるようになる。その場合、材料はチキソトローブ性をもつと云われる。

【0004】 チキソトローブ材料を製造する既知の特許方法はいずれも凝固中の溶融材料の機械的または電磁誘導式搅拌に基づくか、或は变形と再結晶との組合せに基づくものである。米国特許第4116423号明細書は機械的搅拌によるチキソトローブマグネシウムの製法を記載している。この方法は簡単であるが、比較的新式な装置を必要とする。この方法は材料の繰返し铸造に適しているのに過ぎない。搅拌領域における冷却速度に厳密な条件が設定され、搅拌は装置に多大の摩耗を生じさせる。

20 20 結晶サイズは直径が100~400μmと大きい。

【0005】 チキソトローブ合金を再結晶操作と部分溶融により製造する場合には、材料は押出し、鍛造、引抜き或は圧延のような熱間加工が施される。部分溶融状態に熱処理中、組織は極度に細かい結晶粒の非樹枝状晶の組織へ再結晶される。このような方法は多数の工程をもつ非常に複雑な方法である。このような方法は例えばマラチ・ピー・クネディ (Malachi P. Kuneday) らにより“セミソリッド・メタル・キャスティング・エンド・フォージング” [メタル・ン・ハンドブック第9版、第15卷、327頁] に記載されている。

【0006】 結晶粒微細化マグネシウム合金の製造方法にはマグネシウム合金を液相温度以上に加熱するか或は炭素もしくはジルコニウムのような結晶粒微細化剤を添加する方法もある。結晶サイズが小さいとより良好な機械的性質が得られる。

【0007】

【発明の目的】 本発明の目的はチキソトローブマグネシウム合金を製造する直接的方法を提供するにある。こうして、本発明の1目的は直接铸造によりチキソトローブ組織を得るにある。チキソトローブ性をもつマグネシウム合金を提供することも本発明の目的である。

【0008】 鋳造物の温度が低いと抜取らなければならぬ溶融熱が少なくなるから铸造速度が相対的に速くなる。铸造物の温度が低いと鋳型の熱侵食も少なくなる。鋳型への鋳込みが一層層状に行われ巻込みガスが少くなり、これは気孔率を低くするのに寄与し铸造部品の熱処理を可能となす。

【0009】 本発明のこれらの及び他の目的は以下に記載の生成物及び操作により達成される。本発明の特徴は50 特許請求の範囲の記載に記載されるが、以下に本発明を

さらに詳細に説明する。

【0010】

【発明の詳細な記述】マグネシウム合金に結晶粒微細化剤を添加し、急速凝固させ、次いで二相領域へ加熱することによりチキソトローブマグネシウム合金が得られることが意外にも見出された。急速凝固速度としては $> 1^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 、好適には $> 10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の凝固速度を使用するのが好ましい。凝固は樹枝状晶の成長を回避するために急速に行うことが必須である。二相領域への加熱は1~30分、好適には2~5分で行うべきである。

【0011】Zn 2~8重量%、RE (希土類金属) 1.5~5重量%及び結晶粒微細化剤としてZr 0.2~0.8重量%を含むマグネシウム合金は鋳造後二相領域へ加熱することによりチキソトローブ性を示す。これにより α 相が $10\sim50\mu\text{m}$ の範囲の結晶サイズをもつ球状晶であるミクロ組織を生ずる。球状晶のサイズは温度とその保持時間に依存し、これら球状晶は低融点マトリックスにより囲まれている。また、この合金の $50\sim100\mu\text{m}$ の結晶サイズをもち $5\sim30\mu\text{m}$ の枝間隔の二次樹枝状晶を含む等軸晶組織もチキソトローブ的に振舞う。Zrによる結晶粒微細化合金ではRE/Zn比が組織に影響する。RE/Zn > 1とこの比が大きいと球状晶組織が発達し易くなる。この比が小さいとより多くの等軸晶組織を生じ、これは二相領域への加熱中に球状晶に変態する。

【0012】Al 6~12重量%、Zn 0~4重量%、Mn 0~0.3重量%を含有する結晶粒微細化マグネシウム合金もまた二相領域に加熱後にはチキソトローブ性を示す。これらの合金の場合には炭素系結晶粒微細化剤、好適にはワックス/萤石/炭素粉末、またはカルシウムシアナミドが使用される。この合金は $5\sim30\mu\text{m}$ の枝間隔二次樹枝状晶と $<100\mu\text{m}$ 、好適には $50\sim100\mu\text{m}$ の結晶サイズの等軸晶組織をもつ。

【0013】以下に、図1~7を参照して本発明を更に詳細に説明する。図1はZn 5.0%、RE 1.5%、Zr 0.55%及び残余はマグネシウムからなる組成をもつインゴットの鋳放しインゴット、及び 600°C で1時間保持したインゴットについての液体割合の関数としての温度と剪断応力並びにミクロ組織を示す。

【0014】図2は図1に示した組成をもつインゴットの鋳放しインゴットの組織を示す顕微鏡写真(図2A)、及び前記鋳放しインゴットを 600°C で1時間保持したものの組織を示す顕微鏡写真(図2B)を示す。

【0015】図3はZn 5.0%、RE 1.5%、Zr 0.55%及び残余はマグネシウムからなる組成をもち、ピストン速度 $0.5\text{m}/\text{秒}$ (図3A)、または $1.2\text{m}/\text{秒}$ (図3B)で鋳造されたマグネシウム合金の顕微鏡写真を示す。

【0016】図4は結晶粒微細化AZ91(1%Zn)の鋳放しインゴットの等軸晶組織の顕微鏡写真(図4

A)、及び鋳放し後15分間で 575°C へ加熱後水急冷したAZ91の顕微鏡写真(図4B)を示す。

【0017】図5はAZ91マグネシウム合金の樹枝状晶及び該合金を固体から半凝固状態に加熱した時の合金の流動学的性質を示す。

【0018】図6はZn 2%、RE 8%、Zr 0.55%を含むマグネシウム合金の鋳放し時のミクロ組織(図6A)及び加熱処理すみ状態のミクロ組織(図6B)を示す。

10 【0019】図7はZn 5%、RE 2%、Zr 0.55%を含むマグネシウム合金の鋳放し時のミクロ組織(図7A)及び加熱処理すみ状態のミクロ組織(図7B)を示す。

【0020】予備試験を行った。この予備試験でインゴットのミクロ組織は凝固速度に依存することが見出された。急冷は非樹枝状晶組織を生ずるが、緩徐な冷却は樹枝状晶がより多い粗い組織を生成した。後続する二相領域への加熱によりチキソトローブ組織を得るために合金を $> 1^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 、好適には $> 10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の速度で凝固させることが必要であることが判明した。

【0021】以下に実施例を掲げて本発明をさらに説明する。種々のマグネシウム合金をチキソトローブ性を示すように処理することができる。実施例では2種の異なるタイプの合金を使用した。Zn 2~8重量%、希土類金属(RE) 1.5~5重量%を含むマグネシウム合金をZr 0.2~0.8重量%で結晶粒微細化を行つた。これらの合金は少量の他の合金元素をも含むことができる。アルミニウムを含有するマグネシウム合金の場合には炭素系結晶粒微細化剤が使用される。好適なマグネシウム合金はAl 6~12重量%、Zn 0~4重量%及びMn 0~0.3重量%を含有する。これらの合金は少量の他の合金元素を含んでいてもよい。

【0022】

【実施例】

実施例1

チキソトローブミクロ組織をもつ合金は二相領域へ加熱することによりその性状を固体から液体へ変化する。合金へ少し圧力をかけると、この転移は合金が変形を始めた時と規定される。この転移は実験室試験での流動学的

40 及び熱的測定値により特徴付けられる。

【0023】Zn 5.0%、RE 1.5%、Zr 0.55%及び残余がマグネシウムの組成をもつ合金(ZE52)の直径 50mm 、長さ 150mm のインゴットを鋳造した。鋳造されたインゴットを種々の時間 600°C で等温加熱し次いで急冷した。図2はZE52の鋳放し時のミクロ組織(図2A)、及び 180秒 で 600°C へ加熱しその温度に1時間保持したインゴットのミクロ組織(図2B)を示す。図2は鋳放しサンプル中の等軸晶組織が半凝固状態に加熱された時に球状組織に変わり加熱

50 処理後には前より粗大な組織になったことを示す。加熱

処理すみ合金について示したミクロ組織は液体中に懸吊されたほとんど球状粒子であると考えられる。粒子サイズは鋳放し時は約40 μm で、加熱処理後は約100 μm である。

【0024】図1に示すように、流動学的測定を上記組織について行った。すべてのサンプルについて加熱時間は10分であった。液体割合の関数としての剪断応力(粘度)のグラフは固体から液体形態への転移が液体割合が比較的高い方で生じ、結晶サイズは粗大になった。固体から液体形態への転移は図に示すように、剪断応力が最大で $\tau_{\text{max}} = 4.5 \text{ kPa}$ から減少し始めた時の降伏点と

No.	合 金	棒温度[°C]	ピストン速度[m/秒]
1	ZE52	600	1.2
2	ZE52	600	0.5
3	ZE52	605	0.5
4	ZE52	605	1.0
5	ZE52	610	1.2
6	ZE52	610	0.5

【0026】インゴットを抵抗炉で加熱した。熱電対を加熱中インゴットに入れた。工片が所要の温度に達したらそれを灼熱期間なしに鋳造シリンダに移した。すべての試験で加熱時間は約40分であった。工片はまだそれらを炉から鋳造機の射出装置に移送できる程度のものであった。使用したピストン速度は鋳造された成分について2.8~6.7 m/sの射出速度に対応する。鋳造物の組織を調べた。図3は0.5 m/sのピストン速度(図3A)と、1.2 m/sのピストン速度(図3B)との成分のそれと同じ位置で採取した顕微鏡写真を示す。顕微鏡写真から高ピストン速度ではよりはっきりした輪郭をもつ結晶粒が得られることが判かる。また、低铸造速度を使用した場合には鋳造部材に微細気孔率を生ずる傾向がある。

【0027】実施例3

A1 9.1%、Zn 0.92%、Mn 0.3%及び残余がマグネシウムの組成をもち、カルシウムシアナミドで結晶粒微細化したAZ91マグネシウム合金の鋳物をサンプルとして使用した。直径60 mmの小さい炉中で合金の試験片(20×20×20 mm³)を二相領域に加熱し、次いで急冷し、組織を調べた。図4Aは鋳放し時の結晶粒微細化AZ91の等軸晶組織を示す。この図から判かるように、結晶組織は等軸晶性で、結晶サイズは<100 μm である。二次樹枝晶枝間隔(DAS)は5~30 μm であった。図4Bは鋳造し、15分間で575 °Cに加熱し、次いで急冷により冷却したAZ91を示す。この図は、二相領域に加熱すると共晶マトリックス中に球状 α -Mgを含むチキソトローブミクロ組織が合金中に発達したことを示す。結晶サイズは50~70 μm である。

【0028】実施例4

結晶粒微細化剤を添加または添加していないAZ91マグネ

して規定される。試験は合金の流動学的性質がミクロ組織に依存することを示した。均一で小さな結晶粒は加熱処理し且つ粗な組織よりも低い液体割合でチキソトローブ性を示した。

【0029】実施例2

工業的型圧搾鋳造機で鋳造試験を行った。Zn 5.0%、RE 1.5%、Zr 0.55%、残余マグネシウムの組成をもつ合金を使用し、直径60 mm、長さ150 mmのインゴットを鋳造した。チキソトローブバラメータ

10 を表1に示す。

【表1】

No.	合 金	棒温度[°C]	ピストン速度[m/秒]
1	ZE52	600	1.2
2	ZE52	600	0.5
3	ZE52	605	0.5
4	ZE52	605	1.0
5	ZE52	610	1.2
6	ZE52	610	0.5

シウム合金の流動学的性質を調べた。ワックス/萤石/20炭素の混合物を結晶粒微細化剤として使用した。図5は樹枝晶含有AZ91マグネシウム合金及び凝固状態から半凝固状態に加熱した時のチキソトローブAZ91マグネシウム合金のそれぞれ流動学的性質を示す。図はチキソトローブミクロ組織がその流動学的性質を52%の液体割合のところで変化させることを示す。対応する転移は結晶粒微細化剤を添加しない樹枝晶組織では約92%以下の液体割合では起こらない。

【0029】実施例5

2種の合金の機械的性質を測定するためにこれらの合金について引張り試験を行った。マグネシウムに亜鉛及び希土類金属を添加し、ジルコニウムで結晶粒微細化した合金系を使用した。表2に前記2種の供試合金の重量%で表わした化学組成を示す。

【表2】

合 金	Zn	RE	Zr
ZE52	5.1	2.00	0.48
ZE55	5.2	4.65	0.40

【0030】インゴットは例2におけると同様に直径60 mm、長さ150 mmの钢管中への永久鋳型鋳造物40 であった。钢管を水急冷して20~40 °C/sの凝固速度とした。インゴットを30分間加熱してから鋳造機の射出装置に装填した。液体の体積割合が50%未満だったので、インゴットは固体として取扱うことができた。鋳型温度は300 °Cで射出圧力は800 MPa、射出速度は1.2 m/sであった。

【0031】引張り試験用の供試棒を鋳造物から切出し、マグネシウムについての標準操作により引張り試験を行った。表3に調査したチキソトローブ合金の引張り降伏強さ($R_{p0.2}$)、引張り強さ(R_u)及び伸び50 (A)を示す。

【表3】

合 金	$R_{0.2}$ [MPa]	R_s [MPa]	A [%]
ZE52	100	170	4.3
ZE55	125	160	2.0

【0032】従来の铸造合金の機械的性質を表4に示す。

【表4】

合 金	$R_{0.2}$ [MPa]	R_s [MPa]	A [%]
EZ33 T5	100	140	3.0
ZE41 T5	135	215	4.0

本発明合金の値を類似の組成をもつ慣用の铸造合金についての値と比較すると、これらのチキソトローブ铸造物の機械的性質は同じ範囲にあることを示す。

【0033】実施例6

$Zn 2\%$ 、 $RE 8\%$ 、 $Zr 0.55\%$ 及び残余がマグネシウムの組成をもつ合金 (ZE28) の直径 50 mm、長さ 150 mm のインゴットを铸造した。このインゴットを 15 分間で 595°C に加熱し、次いで急冷により冷却した。図6 に铸造し状態のミクロ組織 (図6A) 及び加熱処理すみ状態の铸造物のミクロ組織 (図6B) を示す。このインゴットの铸造物は球状晶を生じ、この組織は熱処理中も著しくは変化はしなかった。球状晶のサイズは 30 ~ 50 μm であった。

【0034】実施例7

$Zn 5\%$ 、 $RE 2\%$ 、 $Zr 0.55\%$ 及び残余がマグネシウムの組成をもつ合金 (ZE52) の直径 50 mm、長さ 150 mm のインゴットを铸造した。このインゴットを 15 分間で 595°C に加熱し、次いで急冷処理により冷却した。図7 に铸造し状態のミクロ組織 (図7A) 及び加熱処理すみ状態の铸造物のミクロ組織 (図7B) を示す。このインゴットの铸造により < 100 μm の結晶サイズをもつ等軸晶組織を生じ、その結晶サイズは < 100 μm で、5 ~ 30 μm の枝間隔の二次樹枝晶を含むものであった。熱処理中この組織は約 100 μm のサイズの球状組織に変態した。

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、チキソトローブマグネ

シウム合金を製造する簡単で直接的な方法が得られる。本明細書に記載のように処理した細粒化合金は二相領域に加熱することによりチキソトローブ的に振舞う。铸造は層状に充填しながら高速度で実施できる。製品もまた良好な機械的性質を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $Zn 5.0\%$ 、 $RE 1.5\%$ 、 $Zr 0.55\%$ 及び残余はマグネシウムからなる組織をもつインゴットの铸造し時 (図1A) の、及び 600°C で 1 時間保持したインゴット (図1B) についての液体割合の関数としての温度と剪断応力並びにミクロ組織を示す図。

【図2】 図2は図1に示した組成をもつインゴットの铸造しインゴットの組織を示す顕微鏡写真 (図2A) 、及び前記铸造しインゴットを 600°C で 1 時間保持したものの組織を示す顕微鏡写真 (図2B) を示す。

【図3】 $Zn 5.0\%$ 、 $RE 1.5\%$ 、 $Zr 0.55\%$ 及び残余はマグネシウムからなる組成をもち、ピストン速度 0.5 mm/秒 (図3A) 、または 1.2 mm/秒 (図3B) で铸造されたマグネシウム合金の顕微鏡写真を示す図。

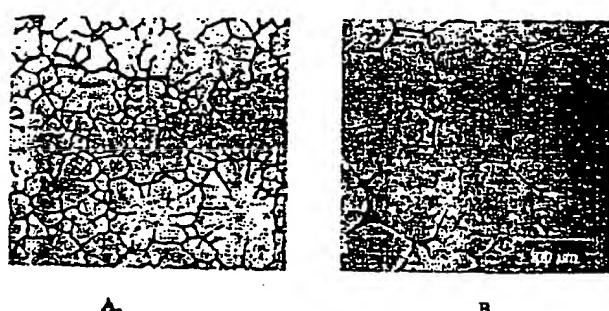
【図4】 铸造し結晶粒微細化 AZ91 (1% Zn) の等軸晶組織の顕微鏡写真 (図4A) 及び 575°C に 15 分間で 575°C に加熱後水急冷した AZ91 (図4B) の顕微鏡写真を示す図。

【図5】 AZ91 マグネシウム合金の樹枝晶の流動学的性質及び該合金を固体から半凝固状態に加熱した時の流動学的性質を示す図。

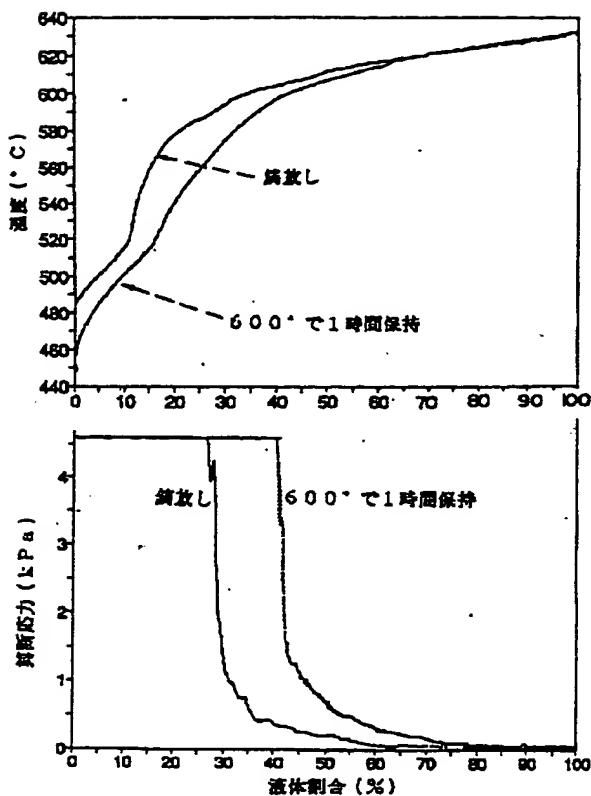
【図6】 $Zn 2\%$ 、 $RE 8\%$ 、 $Zr 0.55\%$ を含むマグネシウム合金の铸造し時 (図6A) のミクロ組織及び 30 加熱処理すみ状態 (図6B) におけるミクロ組織を示す図。

【図7】 $Zn 5\%$ 、 $RE 2\%$ 、 $Zr 0.55\%$ を含むマグネシウム合金の铸造し時 (図7A) のミクロ組織及び加熱処理すみ状態 (図7B) におけるミクロ組織を示す図。

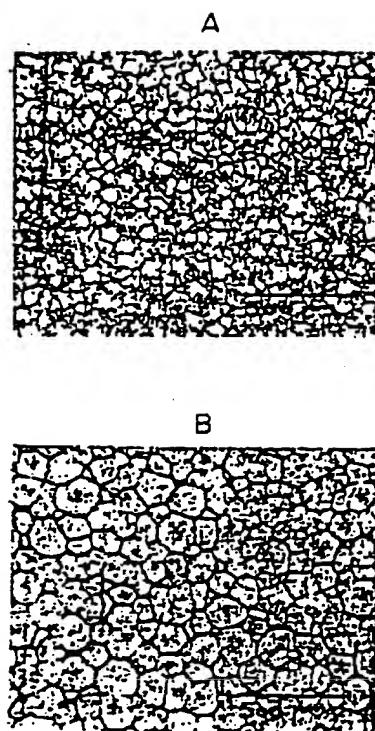
【図7】



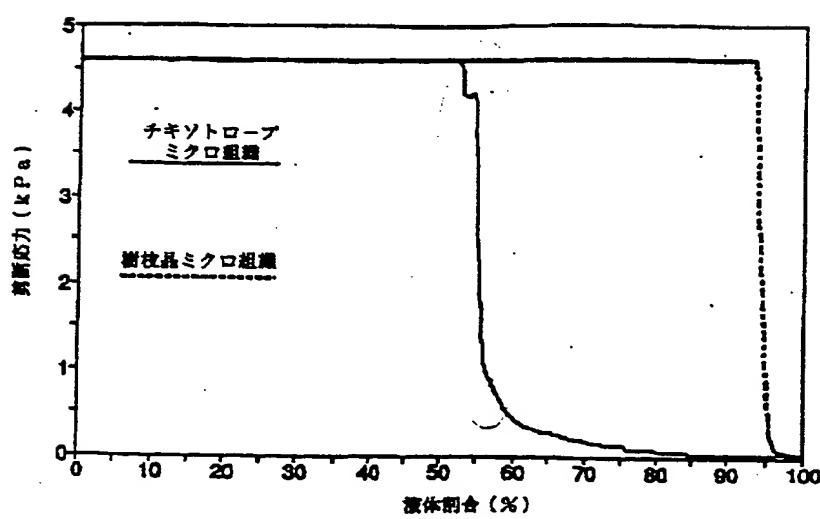
【図1】



【図2】



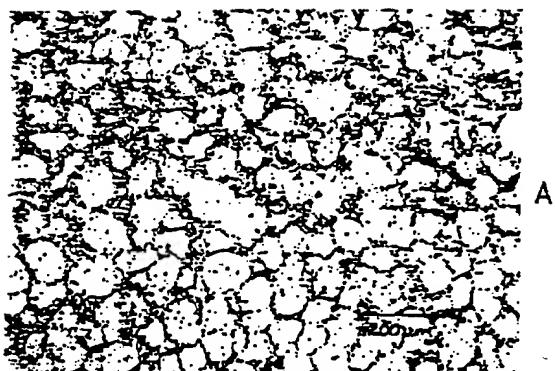
【図5】



11

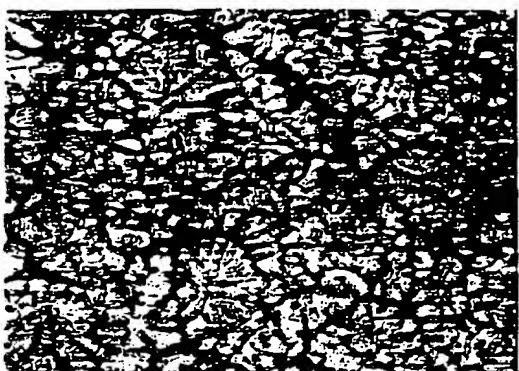
12

【図3】

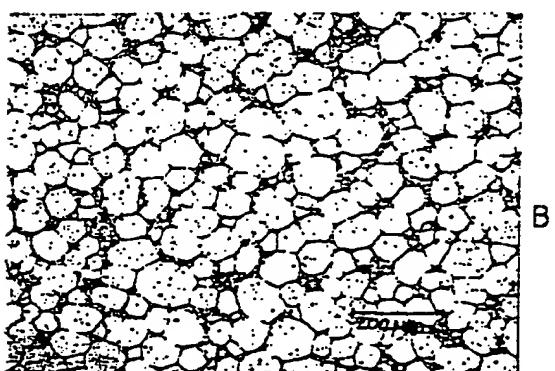


A

【図4】



A

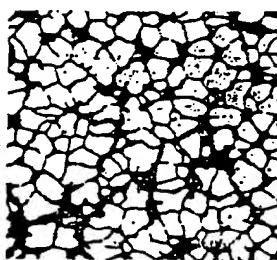


B



B

【図6】



A.



B.

